

Japanese Patent Laid-open Publication No. HEI 6-182626 A

Publication date : July 5, 1994

Applicant : Hitachi Ltd. et al.

Title : HIGH-CORROSION-RESISTANCE SURFACE TREATMENT METHOD

5

(57) [Abstract]

[Objective] To offer a high-corrosion-resistance surface treatment method capable of simultaneously performing a surface condition adjustment as a pretreatment of a surface of a modified member and formation of an electric-discharge-machined alloy layer which is highly corrosion resistant, so as to improve corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance by means of electric discharge machining using an electrode which is made of an element with good corrosion resistance, an alloy of such elements, or conductive ceramics.

[Constitution] A surface of a target member 2 made of a Ni-based alloy, a Co-based alloy, or an Fe-based alloy, such as a carbon steel, a low-alloy steel, an austenitic stainless steel, or a ferritic stainless steel, is subjected to electric discharge machining in either an oil 3 or water 3 using an electrode 1 containing at least one highly corrosion-resistant element, so as to rid the target member of its original surface and form an electric-discharge-machined alloy layer 7 having excellent

corrosion resistance on the surface.

[Claims]

[Claim 1] A high-corrosion-resistance surface treatment
5 method, wherein

a surface of a structural body in a light water reactor
of a member made of a Ni-based alloy, a Co-based alloy, or
an Fe-based alloy, such as a carbon steel, a low-alloy steel,
an austenitic stainless steel, or a ferritic stainless steel,
10 or of a structural body constituted by the member and
irradiated with neutrons is subjected to electric discharge
machining in either an oil or water using an electrode
containing a highly corrosion-resistant element, so as to
rid the member of an original surface thereof and form an
15 electric-discharge-machined alloy layer having excellent
corrosion resistance on the surface.

[Claim 2] The high-corrosion-resistance surface treatment
method according to claim 1, wherein

the structural body in the light water reactor is a
20 welded part, a thermally affected part, or a neutron
irradiated part, such as a neutron flux measuring housing,
a shroud, a shroud support, an upper grid plate, and a reactor
core support plate surface.

[Claim 3] The high-corrosion-resistance surface treatment
25 method according to any one of claims 1 and 2, wherein:

the electrode containing a highly corrosion-resistant element is a metal or alloy having at least one component selected from the group consisting of chromium (Cr), nickel (Ni), iron (Fe), titanium (Ti), niobium (Nb), and tantalum (Ta); and

the electric-discharge-machined alloy layer is an alloy layer containing at least one component selected from the group consisting of Cr, Ni, Fe, Ti, Nb, and Ta.

[Claim 4] The high-corrosion-resistance surface treatment method according to any one of claims 1 to 3, wherein

the electric-discharge-machined alloy layer, formed on a surface of the target member, has a thickness of 5-500 μm .

[Claim 5] The high-corrosion-resistance surface treatment method according to claim 3, wherein

if the member is an austenitic stainless steel, the electric-discharge-machined alloy layer, formed on the surface of the member, contains: Cr and Ni at concentrations by weight 0.85-1.3 times those in base materials; compounds in which carbon, oxygen, and nitrogen atoms in a treatment liquid are secured by Ti, Nb, or Ta; and a 2 % or less solid solution of Ti, Nb, or Ta, and has a thickness of 5-500 μm .

[Claim 6] The high-corrosion-resistance surface treatment method according to claim 3, wherein

if the member is a ferritic stainless steel containing

12-18 % by weight Cr and 2 % or less by weight Ni, the electric-discharge-machined alloy layer, formed on the surface of the member, contains: Cr at a concentration by weight 0.83-1.3 times that in a base material, or in addition
5 to that Cr, Ni at a concentration of 8 % or more; compounds in which carbon, oxygen, and nitrogen atoms in a treatment liquid are secured by Ti, Nb, or Ta; and a 2 % or less solid solution of Ti, Nb, or Ta, has a thickness of 5-500 μm , and is in ferrite phase or Ni-containing γ phase.

10 [Claim 7] The high-corrosion-resistance surface treatment method according to claim 3, wherein

if the member is a Ni-based alloy containing a 15-23 % by weight Cr, a 2.5-37 % by weight Fe, and a 16 % or less by weight Mo, the electric-discharge-machined alloy layer,
15 formed on the surface of the member, contains: Cr and Ni at concentrations by weight 0.83-1.5 times those in base materials; compounds in which carbon, oxygen, and nitrogen atoms in a treatment liquid are secured to Ti, Nb, or Ta; and a 2 % or less solid solution of Ti, Nb, or Ta, has a
20 thickness of 5-500 μm , and is in pure γ phase or in mixed phase of γ and γ' .

[Claim 8] The high-corrosion-resistance surface treatment method according to claim 3, wherein

if the member is a carbon steel or a low-alloy steel,
25 the electric-discharge-machined alloy layer, formed on the

surface of the member, contains: either Cr at a concentration by weight of 9-12 % or Cr and Ni at concentrations by weight of 17-19 % and 13 % or less respectively; compounds in which carbon, oxygen, and nitrogen atoms in a treatment liquid
5 are secured by Ti, Nb, or Ta; and a 2 % or less solid solution of Ti, Nb, or Ta, and has a thickness of 5-500 μm .

[Claim 9] A high-corrosion-resistance surface treatment method, wherein

a surface of a structural body in a light water reactor
10 of a member made of a Ni-based alloy, a Co-based alloy, or an Fe-based alloy, such as a carbon steel, a low-alloy steel, an austenitic stainless steel, or a ferritic stainless steel, or a surface of a structural body constituted by the member and irradiated with neutrons is subjected to electric
15 discharge machining in either an oil or water using a conductive ceramics electrode, so as to simultaneously rid the member of an original surface thereof and form on the surface an electric-discharge-machined alloy layer composed of a layer in which ceramics grains are dispersed
20 or an amorphous layer or a fine crystalline layer made of an element constituting the member and an element constituting the electrode.

[Claim 10] The high-corrosion-resistance surface treatment method according to claim 9, wherein

25 the member is a welded part, a thermally affected part,

or a neutron irradiated part, such as a neutron flux measuring housing, a shroud, a shroud support, an upper grid plate, and a reactor core support plate surface, which are structural bodies in the light water reactor.

5 [Claim 11] The high-corrosion-resistance surface treatment method according to any one of claims 9 and 10, wherein the conductive ceramics electrode is either silicon carbide (SiC) or a sialon containing titanium borate (TiB₂) and titanium nitride (TiN).

10 [Claim 12] The high-corrosion-resistance surface treatment method according to any one of claims 1 to 11, wherein after the electric-discharge-machined alloy layer is formed by electric discharge machining, energy in the form of, for example, a laser beam, an electron beam, or a TIG
15 arc is projected to melt again the electric-discharge-machined alloy layer and a part of a processed metal, that is, a target member which are then rapidly cooled and solidified to form a twice-melted surface alloy layer.

20

[0010]

[Effects] In this invention, an electrode and a target metal which is a starting material are subjected to electric discharge machining to form an electric-discharge-machined
25 alloy layer on the surface of the target metal. The surface

alloy formation process proceeds as the electrode and the surface of the target metal which are melted and vaporized by weak electric discharge between the electrode and the target metal, as well as a treatment liquid which is vaporized, fuse to the surface of the target metal and thus form alloy when they solidify. Alloy is formed on the surface by repeated electric discharge; however, single electric discharge covers only a small area on the surface, and the heat input for the electric discharge machining is small. In addition, non-target regions are little affected. The electric discharge machining is therefore an excellent method to treat a material surface.

[0011] In the invention, combinations of the electrode and the target metal are important. Electrodes made of a highly corrosion-resistant element form an electric-discharge-machined alloy layer having high corrosion resistance on the surface of the target metal. Electrodes made of conductive ceramics form, on the target metal surface, an electric-discharge-machined alloy layer composed of a layer in which ceramics grains are dispersed or an amorphous layer or a fine crystalline layer made of an element constituting that metal and an element constituting the electrode. The electric-discharge-machined alloy layer preferably has a thickness of 5-20 μm .

[0012] The electric-discharge-machined alloy layer thus formed is irradiated with energy in the form of, for example, a laser beam, an electron beam, or a TIG arc to melt again the electric-discharge-machined alloy layer and a part of the processed target metal which are then rapidly cooled and solidified to form a twice-melted surface alloy layer; therefore, the material does not greatly change its properties near the surface where the processing takes place, but now exhibits improved corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance.

[0013] By the invention, those surfaces of welded parts, including thermally affected parts and melted and solidified parts, of a welded structural body in a light water reactor made of a member and alloy members of a Ni-based alloy, a Co-based alloy, or an Fe-based alloy, such as a carbon steel, a low-alloy steel, a ferritic stainless steel, or an austenitic stainless steel, or a surface of an internal structural body, of the reactor, which is at least partly irradiated with neutrons are subjected to electric discharge machining in a treatment liquid which is either an oil or water using an electrode made solely or chiefly of at least one highly corrosion-resistant element selected from the group consisting of chromium (Cr), nickel (Ni), titanium (Ti), niobium (Nb), and tantalum (Ta), so as to simultaneously remove original surfaces and form an

electric-discharge-machined alloy layer having high corrosion resistance and ultimately to improve the corrosion resistance and the stress-corrosion-cracking resistance of these parts.

5 [0014] Now, referring to Fig. 1, the following will describe principles in reforming the surface of a member according to the invention. Fig. 1 schematically shows electric discharge machining according to the high-corrosion-resistance surface treatment method of the
10 invention. A target metal 2 which is a target material and an electrode 1 are placed in a process bath 4 containing a treatment liquid 3 which is either an oil or water. The target metal 2 is a member made of a Ni-based alloy, a Co-based alloy, or a Fe-based alloy, such as a carbon steel, a low-alloy
15 steel, an austenitic stainless steel, or a ferritic stainless steel, and is welded or affected by welding heat. The electrode 1 is made of one or more constituent elements of Cr, Ni, Fe, Ti, Nb, and Ta, or made of an alloy containing these elements. A pulse current flows through the electrode
20 1 to cause electric discharge (identified as 5 in Fig. 1) which melts and vaporizes a part of the electrode 1 and a surface part of the target metal 2 and thereby removes an original surface. Meanwhile, the treatment liquid 3 evaporates and melted alloy particles 6 are cooled and
25 solidified on the surface of the target metal 2 to form an

electric-discharge-machined alloy layer 7. The electric-discharge-machined alloy layer 7 contains a highly corrosion-resistant alloy element and a uniform layer formed by rapid cooling and solidification; the surface oxide film is extremely stable, which successfully improves corrosion resistance or stress-corrosion-cracking resistance.

[0015] Examples of target metal materials to which the invention is applicable include: general carbon steels, low-alloy steels, or austenitic stainless steels containing 12-20 % by weight Cr and 8-30 % by weight Ni; ferritic stainless steels containing 12-18 % by weight Cr and 2 % or less by weight Ni; and Ni-based alloys containing 15-23 % by weight Cr, 2.5-37 % by weight Fe, and 0-16 % by weight Mo.

[0016] Preferred electrode materials in the forming of a highly corrosion-resistant electric-discharge-machined alloy layer 7 include highly corrosion-resistant stainless steels, Ni which is a Ni-based alloy component, Cr, and alloys containing these components. Especially, Ni and Cr elements and alloys containing these elements are suitable to form high Ni and Cr concentration on a surface of a carbon steel or a low-alloy steel in imparting high corrosion resistance to the surface and also in forming a Ni-containing, highly corrosion-resistant ferritic stainless steel.

[0017] The significance in using Ti, Nb, or Ta as an electrode material or an alloy electrode constituent lies in that these

compounds prevent carbon and nitrogen in the oil (treatment liquid) and oxygen in the water (treatment liquid) from rapidly cooling and solidifying as elementary substances, blending into the electric-discharge-machined alloy layer, and thus degrading materials, and fix the carbon, nitrogen, and oxygen to the electric-discharge-machined alloy layer in the form of Ti, Nb, or Ta compounds. To securely fixing the carbon, oxygen, or nitrogen, it is preferable if an electric-discharge-machined alloy layer 7 containing Ti, Nb, or Ta at a concentration of up to about 2 % is provided on the surface of any member made of a Ni-based alloy, Co-based alloy, or an Fe-based alloy, such as a carbon steel, a low-alloy steel, and a stainless steel.

[0018] The reformed surface of the target metal having improved corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance, which can be attained by the invention, is an electric-discharge-machined alloy layer 7 formed by electric discharge machining and is an alloy structure containing the composition of the treatment liquid and the composition of any one or more alloys of Cr, Ni, Ti, Nb, and Ta which are used as the electrode. The thickness of the electric-discharge-machined alloy layer 7 depends on electric discharge machining current; however, to form an even surface and avoid giving too much adverse thermal

effects to the surface of the base material (target metal 2) around the processed area, the thickness is preferably within a range of 5-500 μm whenever the alloy layer 7 is made of a carbon steel, a low-alloy steel, a stainless steel, or a Ni-based alloy.

[0019] To improve corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance as a result of the surface reformation, the electric-discharge-machined alloy layer 7, after electric discharge machining and subsequent rapid cooling and solidification, contains Cr and Ni at concentrations more or less equal to that in the base material (target metal 2). In addition, to retain the bonding with the composition of the base material, it is preferable to avoid excessively raising those concentrations. Especially, an increased Cr concentration causes δ phase to develop and reduces elasticity; an upper limit is necessary to prevent these from happening. Accordingly, the electric-discharge-machined alloy layer 7 contains, in the cases of austenitic stainless steels, Cr and Ni at concentrations 0.85-1.3 times or preferably 1.1-1.3 times the corresponding concentrations in the base material and, in the cases of ferritic stainless steels, Cr at a concentration 0.83-1.5 times or preferably 1.0-1.3 times that in the base material and about 8 % or more Ni so that the amount of the Ni is a SUS 304 component. In the cases

of Ni-based alloys, it will be sufficient if Cr is contained at a concentration 0.83-1.5 times or preferably 1.1-1.5 times that in the base material. In the cases of carbon steels and low-alloy steels, the electric-discharge-machined alloy layer 7 preferably contains either 17-19 % by weight Cr and 13 % or less by weight Ni or 9-12 % by weight Cr so that the electric-discharge-machined alloy layer 7 which is the surface layer can have a SUS 304 or 316 austenitic stainless steel composition.

[0020] Furthermore, the electric-discharge-machined alloy layer 7 made of an element/elements, such as Cr, Ni, Fe, Ti, Nb, and Ta, can develop an amorphous layer which exhibits extremely good corrosion resistance. Even when the alloy layer 7 is fine crystalline, the alloy layer 7 is semi-stable and uniform as a result of the rapid cooling and solidification and boasts good corrosion resistance.

[0021] In the description so far, it was presumed that the electrode used is made of one or more constituent elements of Cr, Ni, Fe, Ti, Nb, and Ta, or made of an alloy containing these elements. Alternatively, the electrode may be made of titanium borate (TiB_2), sialon containing titanium nitride (TiN), or conductive ceramics, such as silicon carbide (SiC). Using this conductive ceramics electrode, electric discharge machining is carried out in a treatment liquid which is either an oil or water so as to rid the target

metal which is a processed material of its original surface and simultaneously form on the surface of the target metal a layer in which ceramics grains are dispersed or an amorphous layer or a fine crystalline layer made of an element/elements constituting that metal and an element/elements constituting the electrode. The surface treatment by way of electric discharge machining is a treatment whereby electric discharge is caused to happen in a treatment liquid to melt the target metal near its surface and a part of the electrode and form on the surface of the target metal a rapidly cooled and solidified electric-discharge-machined alloy layer 7 from an element/elements constituting the target metal and an element/elements constituting the electrode. When electric discharge is carried out in a treatment liquid which contains an oil or water, using a steel, a stainless steel, inconel, or the like as the target metal and the foregoing substance as the electrode material, concurrently with the removal of the original surface, a rapidly cooled and solidified electric-discharge-machined alloy layer 7 is formed on the surface from a component/components of the processed metal, such as Fe, Cr, Ni, and C, and a component/components of the electrode, such as B, Si, and C, which restrain diffusion of atoms. An amorphous layer forms when the cooling rate is relatively high due to compositions and controls of the electric discharge energy.

When the alloy layer has an amorphous structure with a stable surface oxide film, the treated part of the surface has greatly improved corrosion resistance. Even when the alloy layer is not amorphous, the treated part of the surface of which a surface oxide film formed in a corrosive environment has a rapidly cooled, stable, fine crystalline structure comes to exhibit greatly improved corrosion resistance when compared to non-treated material. When the alloy layer has a sufficient mechanical strength too, the treated part of the surface exhibits improved stress-corrosion-cracking resistance also. When the alloy layer has a sufficiently rigid amorphous structure or despite the lack of amorphous structure, has either a rapidly cooled, sufficiently strong, fine crystalline structure or a rapidly cooled structure in which ceramics grains are dispersed, the treated part of the surface exhibits remarkably improved abrasion resistance in comparison with non-treated material.

[0022] If the electric-discharge-machined alloy layer 7 thus formed by electric discharge machining adheres insufficiently to the processed target metal 2 or if the electric-discharge-machined alloy layer 7 has developed cracks or other defects on the surface, energy 9 in the form of, for example, a laser beam, an electron beam, or a TIG arc, is projected when the electric-discharge-machined alloy layer 7 is formed, so that the

electric-discharge-machined alloy layer 7 and the processed target metal 2 will be partly melted again to obliterate those defects and also to form a twice-melted surface alloy layer 10 which will adhere fast to the processed target metal

5 2. The layer is formed by rapid self-cooling and solidification, and therefore boasts superior adhesion; in addition, the aforementioned amorphous layer or a uniform, fine crystalline layer can form again. The part in which the twice-melted surface alloy layer 10 has now formed has

10 improved corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance.

[0023] The invention improves corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance of parts of a neutron flux measuring housing, a shroud, a shroud support, an upper

15 gridplate, a reactor core support plate surface, and a welded part, which are structural bodies in a light water reactor, of which parts the corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance have deteriorated, and hence extends the life time of the light water plant,

20 by performing, in a treatment liquid which is either an oil or water, electric discharge machining, on those parts so as to simultaneously remove the original surface which has developed a surface oxide film thereon and form the electric-discharge-machined alloy layer 7 or the

25 twice-melted surface alloy layer 10 both having high

corrosion resistance. Further, since boiling-water-type light water reactor plants operate at about 288 °C, the structure does not change as much as to affect corrosion resistance and abrasion resistance upon the crystallization of the amorphous layer, the aged changes of the rapidly cooled, fine crystalline structure, for example; therefore, the structural bodies in the light water reactor show greatly improved characteristics, which is greatly effective in preventing the deterioration of the corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance of the light water reactor plant over time.

[0024]

[Example]

(Example 1) Fig. 1 is a cross-sectional view of a device which forms an electric-discharge-machined alloyed layer 7 having high corrosion resistance by electric discharge machining whereby an electric discharge process is caused to happen between an electrode 1 and a target metal 2 in a treatment liquid 3 containing oil. In the present example, electric discharge machining was performed using a SUS 304 stainless steel as the target metal 2 and a Cr electrode as the electrode 1; as a result, a uniform, about 5 μm thick electric-discharge-machined alloy layer 7 was formed, and extremely good corrosion resistance was achieved. Similarly, electric discharge machining was performed using

a SUS 304 stainless steel as the target metal 2 and a Ti electrode as the electrode 1, and a resultant electric-discharge-machined alloy layer 7 had a thickness of about 5 μm , and extremely good corrosion resistance was achieved as in the case of the Cr electrode. Conditions in the electric discharge machining were electrode polarity, current, pulse time, interval, and machining time, and these parameters were set as shown in Table 1.

[0025]

10 [Table 1]

Electrode	Cr	Ti
Electrode Polarity	-	-
Current	10A	10A
Pulse Width	2 μs	2 μs
Interval	16 μs	16 μs
Machining Time	10-30min	

[0026] (Example 2) Fig. 2 is a schematic drawing showing those surface parts including the electric-discharge-machined alloy layer 7 formed by electric discharge machining that are irradiated with energy 9 in the form of, for example, a laser beam, an electron beam, a TIG so as to again melt parts of the electric-discharge-machined layer 7 and the target metal 2 which are then rapidly self-cooled and solidified to form a twice-melted surface alloy layer 10. If the electric-discharge-machined alloy layer 7 adheres

insufficiently to the processed target metal 2 or if the electric-discharge-machined alloy layer 7 has developed cracks or other defects on the surface, a process torch 8 is used to project energy 9 in the form of, for example, a laser beam, an electron beam, or a TIG arc so that the electric-discharge-machined alloy layer 7 and the processed target metal 2 will be partly melted again to obliterate those defects and also to form a twice-melted surface alloy layer 10 which will adhere to the processed target metal 2. The layer is formed by rapid self-cooling and solidification, and therefore boasts as good corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance as the electric-discharge-machined alloy layer 7.

[0027] (Example 3) Fig. 3 is a schematic drawing showing, as an application example of the invention, electric discharge machining being performed on an actual device for the purpose of improving the corrosion resistance or the stress-corrosion-cracking resistance of an inner face of a cylindrical structural body, such as a neutron measuring housing in a light water reactor. When the target metal 2 which is a cylindrical structural body is welded to another structural body 14, for example, a high pressure container, if a cylindrical inner face which is in contact with a corrosive environment, such as the water in the reactor, becomes sensitive due to adverse thermal effects of a welded

part 15, the stress corrosion cracking characteristics of the target metal 2 deteriorate. On the surface of the device component, an electric-discharge-machined alloy layer 7 can be formed by the electric discharge machining process described in example 1. While an electric discharge machining cell 11 attached to a rotation driver system member 12 held on a tip of a vertical driver system rod 13 is being moved by the driving in vertical and rotational directions, the electric discharge machining is repeated so that an electric-discharge-machined alloy layer 7 is formed on this deteriorated surface of the device component. The electric discharge machining cell 11 is provided with the electrode 1 described in example 1. While separating this electrode 1 at a suitable distance from the target metal 2 which is a cylindrical inner face, electric discharge machining is carried out in water in the reactor as the treatment liquid 3. Thus, the surface of deteriorated parts of the cylindrical inner face is reformed into the electric-discharge-machined alloy layer 7 with good corrosion resistance or stress-corrosion-cracking resistance described in example 1.

[0028] (Example 4) Fig. 4 is a schematic drawing showing, as an application example of the invention, electric discharge machining being performed on an actual device for the purpose of improving the corrosion resistance or the

stress-corrosion-cracking resistance of a non-cylindrical structural body, such as a shroud in a light water reactor. If the structural body which is in contact with a corrosive environment, such as water in the reactor, becomes sensitive
5 due to adverse thermal effects of the welded part 15 of the target metal 2 which is a non-cylindrical structural body, the stress corrosion cracking characteristics of such a part deteriorate. On the surface of the part, the electric-discharge-machined alloy layer 7 is formed by the
10 electric discharge machining described in example 1. While an electric discharge machining cell 11 attached to the tip of a robot arm 16 is moved by the robot arm 16, the electric discharge machining is carried out repeatedly to form the electric-discharge-machined alloy layer 7 on the surface
15 of deteriorated parts. The electric discharge machining cell 11 is provided with the electrode 1 described in example 1. While keeping this electrode 1 at a suitable distance from the target metal 2, electric discharge machining is carried out in water in the reactor as the treatment liquid
20 3. Thus, the surface of deteriorated parts of the structural body is reformed into the electric-discharge-machined alloy layer 7 with good corrosion resistance or stress-corrosion-cracking resistance described in the first embodiment.

25 [0029] In examples 3 and 4, if the

electric-discharge-machined layer 7 adhere insufficiently to the target metal 2 or if the electric-discharge-machined alloy layer 7 has developed cracks or other defects on the surface, as shown in example 2, energy 9 in the form of, for example, a laser beam, an electron beam, or a TIG arc is projected so that the electric-discharge-machined alloy layer 7 and the target metal 2 will be partly melted again to obliterate those defects and also to form a twice-melted surface alloy layer 10 which will adhere to the target metal 2. The layer is formed by rapid self-cooling and solidification, and therefore boasts as good corrosion resistance and stress-corrosion-cracking resistance as the electric-discharge-machined alloy layer 7.

[0030] (Example 5) Similarly to example 1, the target metal 2 and the electrode 1 made of TiB_2 , sialon containing TiN , or a conductive ceramics, such as SiC , are arranged to keep suitable the distance between the electrode 1 and the target metal 2, and subjected to electric discharge machining under conditions shown in Table 2. The electrode 1 partly melts due to the energy of the electric discharge 5 to form melted alloy particles 6 which blend into the surface part of the target metal 2 which has also melted due to the energy from the electric discharge 5. After suspending the electric discharge, the electric-discharge-machined alloy layer 7 made of an element constituting the metal and an element

constituting the electrode is formed on the surface part of the target metal 2.

[0031]

[Table 2]

Electrode	Sialon	TiB ₂
Electrode Polarity	-	-
Current	10A	10A
Pulse Width	2 μ s	2 μ s
Interval	16 μ s	16 μ s
Machining Time	10-30min	

5

[0032] If the electric-discharge-machined alloy layer 7 has a surface oxide film having a stable amorphous structure, the treated part of the surface has greatly improved acid resistance and corrosion resistance. If the alloy layer 10 7 has sufficient mechanical strength too, the stress-corrosion-cracking resistance also improves. Even when the alloy layer 7 does not show an amorphous structure, if the surface oxide film has a stable rapidly cooled, fine crystalline structure or a rapidly cooled structure in which 15 ceramics grains are dispersed, the treated part of the surface has greatly improved acid resistance and corrosion resistance in comparison to non-treated material. If the alloy layer 7 has sufficient mechanical strength too, the stress-corrosion-cracking resistance also improves. An 20 SEM photograph of a cross-section of the electric-discharge-machined alloy layer 7 formed by the

electric discharge machining using a sialon electrode, taken after a corrosion test, showed that an electric-discharge-machined alloy layer 7 having a uniform thickness of about 5 μm was formed on the surface of the target metal 2 and also that dipping in aqua regia for 30 minutes did not cause any corrosion damage at all. Another SEM photograph of a cross-section of the electric-discharge-machined alloy layer 7 formed by the electric discharge machining using a TiB_2 electrode, taken after a corrosion test, showed that an electric-discharge-machined alloy layer 7 having a similar, uniform thickness was formed on the surface of the target metal 2 and also that dipping in aqua regia for 30 minutes did not cause any corrosion damage at all.

[0033] (Example 6) Similarly to the case shown in Fig. 2, if the electric-discharge-machined alloy layer 7 adheres insufficiently to the target metal 2 or if the electric-discharge-machined alloy layer 7 has developed cracks or other defects on the surface, a process torch 8 is used to project energy 9 in the form of, for example, a laser beam, an electron beam, or a TIG arc onto the electric-discharge-machined alloy layer 7 formed by the electric discharge machining using a ceramics electrode on the surface of the target metal 2 so that the electric-discharge-machined alloy layer 7 and the processed

target metal 2 will be partly melted again to obliterate those defects and also to form a rapidly self-cooled and solidified, twice-melted surface alloy layer 10. The layer 10 is formed by rapid self-cooling and solidification, and
5 therefore the aforementioned amorphous layer or uniform, fine crystalline layer can be formed again.

[0034] (Example 7) An electric-discharge-machined alloy layer 7 was formed using a conductive ceramics electrode as an application example of the invention shown in Fig.
10 3, for the purpose of improving the corrosion resistance or the stress-corrosion-cracking resistance of an inner face of a cylindrical structural body, such as a neutron flux measuring housing, in a light water reactor. When the target metal 2 which is a cylindrical structural body is welded
15 to another structural body 14, such as a high pressure container, if a cylindrical inner face which is in contact with a corrosive environment, such as the water in the reactor, becomes sensitive due to adverse thermal effects of the welded part 15, the stress corrosion cracking
20 characteristics of the member deteriorate. On the surface of such device components, the electric discharge machining can form an electric-discharge-machined alloy layer 7 having an amorphous structure, fine crystallinity, or rapidly cooled structure in which ceramics grains are dispersed as
25 described in example 5. While driving the electric

discharge machining cell 11 in both vertical and rotational directions, the electric discharge machining is repeated so as to form an electric-discharge-machined alloy layer 7 on the surface of deteriorated device components. Hence, 5 the surface of deteriorated areas of the cylindrical inner face is reformed into an electric-discharge-machined alloy layer 7 having an amorphous structure, fine crystalline structure, or rapidly cooled structure in which ceramics grains are dispersed and exhibiting good corrosion 10 resistance or stress-corrosion-cracking resistance as described in example 5.

[0035] Machining similar to the foregoing cases is also effective in forming electric-discharge-machined alloy layer 7 having an amorphous structure, fine crystalline 15 structure, or rapidly cooled structure in which ceramics grains are dispersed and exhibiting good abrasion resistance on the surface of structural bodies deteriorated in abrasion resistance due to the deterioration of the plant over time.

[0036] Boiling-water-type light water reactor plant operate 20 at about 288 °C, the structure does not change as much as to affect corrosion resistance, stress-corrosion-cracking resistance, and abrasion resistance upon the crystallization of the amorphous layer, the aged changes of the rapidly cooled, fine crystalline structure, for 25 example; therefore, the structural bodies in the reactor

show greatly improved characteristics, which is greatly effective in preventing the deterioration of the light water reactor plant over time.

[0037] (Example 8) An application example of the invention shown in Fig. 4 is now presented which aims to improve the corrosion resistance or the stress-corrosion-cracking resistance of the surface of non-cylindrical structural bodies, such as a shroud, a shroud support, an upper grid plate, and a reactor core support plate, in a light water reactor by way of the method of example 5. If a structural body which is in contact with a corrosive environment, such as water in the reactor, becomes sensitive due to adverse thermal effects of the welded part 15 of the target metal 2 which is a non-cylindrical structural body or if the structural body deteriorates in stress corrosion cracking characteristics due to adverse effects of neutron irradiation, the electric discharge machining described in example 5 can form an electric-discharge-machined alloy layer 7 having an amorphous structure, fine crystalline structure, a rapidly cooled structure in which ceramics grains are dispersed on the surface of such device components. While an electric discharge machining cell 11 attached to the tip of a robot arm 16 is moved by the robot arm 16, the electric discharge machining is repeated to form the electric-discharge-machined alloy layer 7 on the surface

of the device components. Hence, the surface of the deteriorated areas of the structural body is reformed into an electric-discharge-machined alloy layer 7 having an amorphous structure, fine crystalline structure, or rapidly cooled structure in which ceramics grains are dispersed which exhibit good corrosion resistance or stress-corrosion-cracking resistance described in example 5.

[0038] Further, similar machining as in the foregoing cases can form an electric-discharge-machined alloy layer 7 having an amorphous structure, fine crystalline structure, or rapidly cooled structure in which ceramics grains are dispersed exhibiting good abrasion resistance on the surface, of the structural body, which has deteriorated in abrasion resistance due to changes of the plant over time.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-182626

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl.⁵B 2 3 H 9/00
1/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 9239-3C
9239-3C

審査請求 未請求 請求項の数12(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-336944

(22)出願日 平成4年(1992)12月17日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71)出願人 591135853

毛利 尚武

愛知県名古屋市中天白区八事石坂661-51

(72)発明者 浦城 慶一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 青野 泰久

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 鶴沼 辰之

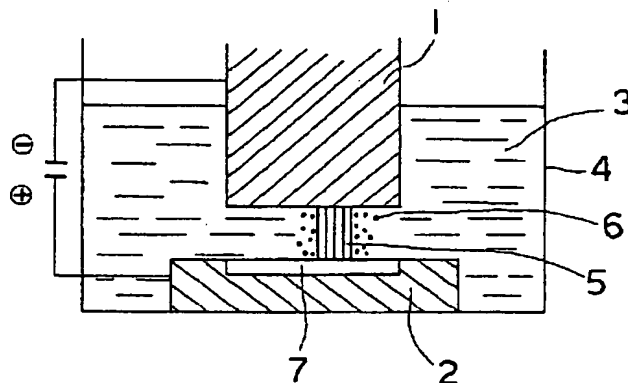
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高耐食性表面処理方法

(57)【要約】

【目的】耐食性、耐応力腐食割れ性向上のために、放電加工法を用いて、耐食性の良好な元素、あるいはこれらの元素を含有する合金又は導電性セラミックスを電極とし、改質部材表面の前処理としての表面状態調整処理と高耐食性を有する放電加工合金層の形成を同時に行なうことのできる高耐食性表面処理方法を提供すること。

【構成】炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼若しくはフェライト系ステンレス鋼等の鉄(Fe)基合金、ニッケル(Ni)基合金、又はコバルト(Co)基合金からなる被処理対象部材2の表面を、少なくとも一つの高耐食性元素を有する電極1を用い、油3中あるいは水3中にて、放電加工処理し、前記部材の初期表面の除去とこの表面に耐食性に優れた放電加工合金層7を形成すること。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼若しくはフェライト系ステンレス鋼等の鉄（Fe）基合金、ニッケル（Ni）基合金、又はコバルト（Co）基合金からなる部材の軽水炉内構造物あるいは中性子照射を受ける前記部材からなる構造物の表面を、高耐食性元素を有する電極を用い、油中あるいは水中にて、放電加工処理し、前記部材の初期表面の除去とこの表面に耐食性に優れた放電加工合金層を形成することを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項2】 請求項1において、前記軽水炉内構造物として中性子束計測ハウジング、シュラウド、シュラウドサポート、上部格子板、炉芯支持板表面等の溶接部、熱影響部、あるいは中性子照射を受ける部分であることを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項3】 請求項1又は2において、高耐食性元素を有する電極として、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、チタン（Ti）、ニオブ（Nb）及びタンタル（Ta）の内いずれか一つあるいは二つ以上の成分からなる金属、あるいはそれらを含んだ合金を用い、放電加工合金層として、Cr、Ni、Fe、Ti、Nb及びTaの内いずれか一つあるいは二つ以上の成分を含有する合金層を形成することを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかにおいて、放電加工合金層の厚さとして、被処理対象部材の表面に5～500 μ mの範囲の合金層を形成することを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項5】 請求項3において、前記部材がオーステナイト系ステンレス鋼の場合、その表面に重量でCr、Ni濃度が母材のそれぞれの濃度の0.85～1.3倍の範囲であり、かつ、加工液中の炭素、酸素及び窒素原子をTi、NbあるいはTaで固定したそれらの化合物及び2%以下の固溶Ti、NbあるいはTaを含有し、厚さが5～500 μ mの範囲の放電加工合金層を形成することを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項6】 請求項3において、前記部材が重量でCrを12～18%及びNiを2%以下含むフェライト系ステンレス鋼の場合、その表面に重量でCr濃度が母材の濃度の0.83～1.3倍の範囲、あるいはそのCr濃度に加えてNi濃度が8%以上の範囲であり、かつ、加工液中の炭素、酸素及び窒素原子をTi、NbあるいはTaで固定したそれらの化合物及び2%以下の固溶Ti、NbあるいはTaを含有し、厚さが5～500 μ mの範囲であり、フェライト相あるいはNi含有の γ 相のいずれかの放電加工合金層を形成することを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項7】 請求項3において、前記部材が重量でCrを15～23%、Feを2.5～37%、及びMoを16%以下含むNi基合金の場合、その表面に重量でC

r、Ni濃度が母材のそれぞれの濃度の0.83～1.5倍の範囲であり、かつ、加工液中の炭素、酸素及び窒素原子をTi、NbあるいはTaで固定したそれらの化合物及び2%以下の固溶Ti、NbあるいはTaを含有し、厚さが5～500 μ mの範囲であり、 γ 単相あるいは γ と γ' の混相のいずれかの放電加工合金層を形成することを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項8】 請求項3において、前記部材が炭素鋼又は低合金鋼の場合、その表面に重量でCr濃度が9%～12%、あるいはCr濃度が17%～19%及びNi濃度が13%以下の範囲であり、かつ、加工液中の炭素、酸素及び窒素原子をTi、NbあるいはTaで固定したそれらの化合物及び2%以下の固溶Ti、NbあるいはTaを含有し、厚さが5～500 μ mの範囲の放電加工合金層を形成することを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項9】 炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼若しくはフェライト系ステンレス鋼等の鉄（Fe）基合金、ニッケル（Ni）基合金、又はコバルト（Co）基合金からなる部材の軽水炉内構造物あるいは中性子照射を受ける前記部材からなる構造物の表面を、導電性セラミックス電極を用いて、油中あるいは水中にて、放電加工処理し、初期表面を除去すると同時に表面に前記部材の構成成分元素と電極成分元素とからなるアモルファス層又は微細結晶質層、あるいはセラミックス粒子が分散した層からなる放電加工合金層を形成することを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項10】 請求項9において、前記部材が軽水炉内構造物である中性子束計測ハウジング、シュラウド、シュラウドサポート、上部格子板、炉芯支持板表面等の溶接部、熱影響部、あるいは中性子照射を受ける部分であることを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項11】 請求項9又は10において、導電性セラミックス電極として、硼化チタン（TiB₂）、窒化チタン（TiN）含有のサイアロン（Sialon）あるいは炭化珪素（SiC）を用いることを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【請求項12】 請求項1乃至11のいずれかにおいて、放電加工処理によって放電加工合金層を形成した後、レーザ光、電子ビーム、又はTIGアーク等のエネルギーを照射して、放電加工合金層と被処理対象部材である被加工金属の一部を再熔融させた後、急冷凝固させて再熔融表面合金層を形成することを特徴とする高耐食性表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、軽水炉内構造物あるいは中性子照射を受ける構造物の表面に高耐食性合金層を形成させる耐食性、耐応力腐食割れ性向上のための表面改質処理技術に係り、特に軽水炉プラントの長寿化に

寄与する高耐食性表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、環境により腐食損傷を受ける材料表面の防食対策技術として、古くは塗料及び電気化学的手法としてのメッキ法などが活用され、また近年、真空雰囲気で行なう蒸着、化学蒸着、物理蒸着及びイオン注入が適用されつつある。これら方法は主として材料表面に単に耐食性金属皮膜を形成することにあり、材料との密着性、耐食性を改善する膜を形成するという意味では十分とは言えない。一方、材料表面を放電加工によって表面処理する方法が提案されている。例えば、(I)特開昭62-24916号や(I I)特開平2-83119号等がある。また、材料表面を熔融して、材料の組成と整合あるいは材料の表面部のみを高耐食化合金とするT I Gアークあるいはレーザ光を熱源としたT I Gアーク法あるいはレーザ法などの技術が適用されつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】腐食環境下にある、あるいはこの環境にさらされる恐れのある材料表面及び耐食性の低下した材料表面の高耐食化にはいくつかの課題がある。第1に処理表面の洗浄化の問題、第2に高耐食性を表面に付与するための最適な方法の有無の問題が挙げられる。処理表面の洗浄化は目的が耐食化とは異なる手法、例えば機械加工、化学的、電気化学的手法を用いて行なわれている。しかしながら、耐食性の低下した表面あるいは腐食生成物に覆われている対象部位、例えば軽水炉実機の炉内構造物の表面処理においては、放射線環境下での作業という厳しい条件であるので、高耐食化表面処理の前処理としての表面洗浄化と表面改質技術が同時にできる手法が望まれている。また、通常の表面改質においても表面形状に無関係でかつ除染されていない表面を表面状態調整加工と高耐食化表面改質加工が同時にできる技術は、産業上に対する役割が大きい。この課題を満足させる技術として放電加工による表面処理方法がある。放電加工に対する入熱は小さく、表面合金化過程は電極と被表面改質加工物との間の微小放電により電極及び被表面改質加工物を熔融気化し、また加工液の気化に伴いその凝固物が被表面改質加工物表面に熔融されることにより進むことになる。多数回の重複放電により表面は合金化されるが、1回の放電表面積及び入熱は小さい、しかも、非加工域への影響が小さいので、材料の表面処理方法としては優れている。

【0004】この放電加工による高耐食化表面改質方法として、従来技術の欄の(I)及び(I I)が提案されているが、(I)に開示された方法は、放電加工によってシリコン(S i)等のアモルファス層又は微細結晶質層を被表面改質加工物表面に形成しようというもので、電極として導電性の銅表面にS i等の層を配設しなければならない問題がある。また、(I I)に開示された方法は、放電加工液中に耐酸化性表面改質に寄与するS i

粉末を混入させ放電加工することによって、被表面改質加工物表面にシリコン(S i)のアモルファス層又は微細結晶質層を形成しようというものであり、放電加工液に特殊な処理を施さなければならない問題がある。また、T I Gアーク法あるいはレーザ法の技術を単独で適用しようすると、これらの表面熔融法は高入熱で加熱した場合、表面処理部位周辺で材料の物性を変えてしまう短所があった。

【0005】従って、本発明の目的は、軽水炉内構造物あるいは中性子照射を受ける構造物の表面の耐食性、耐応力腐食割れ性向上のために、放電加工法を用いて、耐食性の良好な元素、あるいはこれらの元素を含有する合金又は導電性セラミックスを電極とし、改質部材表面の前処理としての表面状態調整処理と高耐食性を有する放電加工合金層を形成する高耐食性表面処理方法を提供することにある。

【0006】また、本発明の別の目的は、軽水炉内構造物あるいは中性子照射を受ける構造物の表面を放電加工法を用いて形成した放電加工合金層をさらにT I Gアーク法あるいはレーザ法等の技術を適用して、耐食性に優れる再熔融表面合金層を形成することのできる高耐食性表面処理方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明による表面改質処理法として次のような方法を用いる。即ち、炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼若しくはフェライト系ステンレス鋼等の鉄(Fe)基合金、ニッケル(N i)基合金、又はコバルト(C o)基合金からなる軽水炉内構造物あるいは中性子照射を受ける構造物の表面を、少なくとも一つの高耐食性元素を有する電極を用い、油中あるいは水中にて、放電加工処理し、前記部材の初期表面の除去とこの表面に耐食性に優れた放電加工合金層を形成することを特徴とする。

【0008】また、炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼若しくはフェライト系ステンレス鋼等の鉄(Fe)基合金、ニッケル(N i)基合金、又はコバルト(C o)基合金からなる軽水炉内構造物あるいは中性子照射を受ける構造物の表面を、導電性セラミックス電極を用いて、油中あるいは水中にて、放電加工処理し、初期表面を除去すると同時に表面に被処理対象部材の構成成分元素と電極成分元素とからなるアモルファス層又は微細結晶質層、あるいはセラミックス粒子が分散した層からなる放電加工合金層を形成することを特徴とする。

【0009】これら表面改質処理法において、放電加工処理によって放電加工合金層を形成した後、レーザ光、電子ビーム、又はT I Gアーク等のエネルギーを照射して、放電加工合金層と被処理対象部材である軽水炉内構造物あるいは中性子照射を受ける構造物の一部を再熔融

させた後、急冷凝固させて再溶融表面合金層を形成することを特徴とする。

【0010】

【作用】この発明においては、電極と材料である被加工金属の間で放電加工処理され、被加工金属表面に放電加工合金層を形成する。表面合金化過程は電極と被加工金属との間の微小放電により電極及び被加工金属表面を溶融気化し、また加工液の気化に伴いその凝固物が被加工金属表面に溶融し合金化されることにより進むことになる。多数回の重複放電により表面は合金化されるが、1回の放電表面積及び放電加工に対する入熱は小さい、しかも、非加工域への影響が小さいので、材料の表面処理方法としては優れている。

【0011】この発明にあつては、電極と被加工金属との組合せが重要である。電極として高耐食性元素を有するものを用いると、被加工金属表面に高耐食性の放電加工合金層を形成する。また、電極として導電性セラミックスを用いると、被加工金属表面に金属の構成成分元素と電極成分元素とからなるアモルファス層又は微細結晶質層、あるいはセラミックス粒子が分散した層からなる放電加工合金層を形成する。放電加工合金層の厚さは5～20μmが好ましい。

【0012】このようにして形成された放電加工合金層をレーザ光、電子ビーム、又はTIGアーク等のエネルギーを照射して、放電加工合金層と被加工金属の一部を再溶融させた後、急冷凝固させて再溶融表面合金層を形成するので、表面処理部位周辺で材料の物性を大きく変えることなく耐食性、耐応力腐食割れ性を向上させることができる。

【0013】本発明は、炭素鋼、低合金鋼、フェライト系ステンレス鋼若しくはオーステナイト系ステンレス鋼等の鉄(Fe)基合金、ニッケル(Ni)基合金又はコバルト(Co)基合金の部材及びこれら合金部材から成る軽水炉内容接構造物の熱影響部及び溶融凝固部を含む溶接部、あるいは中性子照射を受ける部分を有する炉内構造物の表面を、高耐食性元素であるクロム(Cr)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、ニオブ(Nb)及びタンタル(Ta)の内いずれか一つあるいは二つ以上の成分からなる、あるいはそれらを含んだ合金を電極として用い、油あるいは水の加工液中で放電加工処理し、初期表面を除去すると同時に高耐食性を有する放電加工合金層を形成せしめることによって、この部分の耐食性、耐応力腐食割れ性を向上させるものである。

【0014】本発明による部材の表面改質形成方法の原理を図1を用いて説明する。図1は本発明による高耐食性表面処理方法の放電加工処理の模式図である。油あるいは水である加工液3の入った加工槽4の中に、被処理対象材料である被加工金属2と電極1が入っている。被加工金属2は、炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、あるいはフェライト系ステンレス鋼等のF

e基合金、Ni基合金、又はCo基合金からなる部材であり、溶接部または溶接熱影響などを受けた部分である。電極1はCr、Ni、Fe、Ti、Nb及びTaの内いずれか一つあるいは二つ以上の成分からなる、あるいはそれらを含んだ合金を用いる。この電極1にパルス電流を流して放電5させることにより電極1の一部及び被加工金属2の表面部が溶融・気化されて初期表面が除去され、また加工液3の気化に伴いその溶融合金粒6が被加工金属2の表面に冷却凝固して放電加工合金層7が形成される。放電加工合金層7は高耐食性の合金元素を含み、かつ急冷凝固による均一な層であるので酸化皮膜は極めて安定であり、耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の向上が達成せられる。

【0015】本発明が適用される被加工金属材料としては、一般炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼の場合、重量でCrを12～20%及びNiを8～30%含むもの、フェライト系ステンレス鋼の場合、重量でCrを12～18%及びNiを2%未満含むもの、あるいはNi基合金の場合、重量でCrを15～23%、Feを2.5～37%及びMoを0～16%含むものの等がある。

【0016】電極材料として、高耐食性のステンレス鋼、Ni基合金成分であるNi、Cr元素あるいはそれらを組成とする合金が高耐食性の放電加工合金層7形成には好ましい。特に、Ni、Cr元素あるいはそれらを含む合金を用いると、炭素鋼、低合金鋼表面の高耐食化に対しては、表面のNi、Crの高濃度化のために、及びフェライト系ステンレス鋼のNi含有高耐食化のためにも好適である。

【0017】Ti、Nb又はTaを電極材料あるいは合金電極の成分として用いることの意義は、加工液中すなわち油中の炭素や窒素また水中の酸素が単体として急冷凝固して放電加工合金層へ混入して材質劣化を引き起こすことを防止し、Ti、Nb又はTaの化合物として放電加工合金層へ固着化させることにある。炭素、酸素あるいは窒素の十分な固着化のためには、炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼等のFe基合金、Ni基合金又はCo基合金の全ての部材に対して、その表面にTi、Nb又はTaの濃度が2%程度までの含有量の放電加工合金層7を設けるようにするのが好ましい。

【0018】本発明によって得られる耐食性、耐応力腐食割れ性を向上した被加工金属の改質表面は、放電加工処理によって形成された放電加工合金層7であつて、電極として使用されるCr、Ni、Ti、Nb及びTaの内いずれか一つあるいは二つ以上の合金の組成と加工液組成を含有する合金組織である。この放電加工合金層7の厚さは、放電加工電流に依存するが、より平坦な面状態を与え、加工部周辺の母材(被加工金属2)表面に過度の熱影響を与えないためには、炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼、Ni基合金の全てに対して5～500μmの

範囲にあることが好ましい。

【0019】放電加工処理後、急冷凝固により得られる放電加工合金層7中のCr、Ni濃度は、表面改質に伴う耐食性、耐応力腐食割れ性向上のためには、母材（被加工金属2）の濃度程度、また、母材組成との連結を維持するためには過度の濃度上昇は避けるのが好ましい。特にCrの濃度においては高濃度化による σ 相形成のため靱性低下を生じるため、これを防止するためにも上限が必要である。従って、放電加工合金層7中のCr、Ni量はオーステナイト系ステンレス鋼に対しては母材におけるそれぞれの濃度の0.85～1.3倍好ましくは1.1～1.3倍、フェライト系ステンレス鋼に対してはCrが母材のCr濃度の0.83～1.5倍好ましくは1.0～1.3倍、Ni添加に関してはNi量がSUS304成分となる8%程度またはそれ以上が好ましい。Ni基合金に対してはCr量が母材のCr濃度の0.83～1.5倍好ましくは1.1～1.5倍となるのがよい。炭素鋼又は低合金鋼では表面層である放電加工合金層7をSUS304又は316オーステナイト系ステンレス鋼組成にするために、放電加工合金層7中の重量でCr濃度が17～19%及びNi濃度が13%以下、あるいはCr濃度が9～12%のものが好ましい。

【0020】さらにCr、Ni、Fe、Ti、Nb及びTaなどの元素からなる放電加工合金層7は耐食性の極めて良好なアモルファス層も得られる。また微細結晶質である場合にも急冷凝固による準安定で均一な層となり耐食性は良好である。

【0021】これまでは、Cr、Ni、Fe、Ti、Nb及びTaの内のいずれか一つあるいは二つ以上の成分からなる、あるいはそれらを含んだ合金を電極として用いる例で説明してきたが、電極材料として、硼化チタン(TiB₂)、窒化チタン(TiN)含有サイアロン(Sialon)又は炭化珪素(SiC)等の導電性を有するセラミックス電極を用いることもできる。この導電性セラミックス電極を用い、油あるいは水の加工液中で放電加工し、初期表面を除去すると同時に被処理材料である被加工金属の表面に金属の成分元素と電極成分元素とからなるアモルファス層又は微細結晶層、あるいはセラミックス粒子を分散した層を形成せしめることができる。

放電加工による表面処理では、加工液中で放電させて被加工金属表面近傍と電極の一部を熔融させ、被加工金属表面にその成分元素と電極成分元素とからなる急冷凝固された放電加工合金層7を形成させる処理である。鋼、ステンレス、インコネル等を被加工金属とし、電極材料として上記のものをを用いて、油あるいは水からなる加工液中で放電した場合、初期表面を除去すると同時にFe、Cr、Ni及びC等からなる被加工金属成分と原子拡散を抑制するB、Si及びC等の電極成分からなる急冷凝固された放電加工合金層7が表面に形成される。成分範囲及び放電エネルギーの制御により冷却速度が増加

する場合にはアモルファス層が形成される。上記合金層が酸化皮膜が安定なアモルファス組織である場合、表面処理部の耐食性は著しく向上する。また、上記合金層がアモルファス化されない場合でも、腐食環境下において形成される酸化皮膜が安定な微細結晶質の急冷組織からなる表面処理部の耐食性は非処理材と較べて大きく向上する。また、合金層が十分な機械的強度も合わせて有する場合には耐応力腐食割れ性も向上する。さらに、上記合金層が十分な硬度を有するアモルファス組織である場合、あるいはアモルファス化されない場合でも、十分な硬度を有する微細結晶質の急冷組織、あるいはセラミックス粒子が分散する急冷組織となる表面処理部の耐摩耗性は非処理材と較べて著しく向上する。

【0022】このように放電加工処理によって形成した放電加工合金層7と被加工金属2との密着性が不十分である場合、あるいは放電加工合金層7の表面に割れ等の欠陥がある場合、放電加工合金層7を形成した後にレーザ光、電子ビーム、又はTIGアーク等のエネルギー9を照射して放電加工合金層7及び被加工金属2の一部を再熔融して欠陥を消失し、かつ被加工金属2と密着した再熔融表面合金層10を形成することができる。この層は自己冷却による急冷凝固層であるので、密着性に優れ、かつ上記のアモルファス層、あるいは均一な微細結晶質層を再び形成することができる。よって、この再熔融表面合金層10を形成した部分の耐食性、耐応力腐食割れ性を向上させることができる。

【0023】本発明は軽水炉炉内構造物である中性子束計測ハウジング、シュラウド、シュラウドサポート、上部格子板、炉芯支持板表面及び溶接部において耐食性、耐応力腐食割れ性の劣化した部分に、油あるいは水の加工液中で放電加工して、酸化皮膜の付着している初期表面を除去すると同時に高耐食性を有する放電加工合金層7、又は再熔融表面合金層10を形成せしめることによって、この部分の耐食性、耐応力腐食割れ性を向上させ、軽水炉プラントを長寿命化させるものである。また、沸騰水型軽水炉プラントの稼働温度は約288℃であるので、上記のアモルファス層の結晶化あるいは微細結晶質急冷組織の時効変化の際などに耐食性、耐摩耗性に影響を及ぼすほどの組織変化は生じず、軽水炉炉内構造物の特性は大きく向上し、軽水炉プラントの経年的な耐食性、耐応力腐食割れ性の劣化の防止に大きな効果がある。

【0024】

【実施例】

（実施例1）図1は放電加工処理による高耐食性を有する放電加工合金層7を形成する装置の断面図である。油からなる加工液3の中に電極1と被加工金属2との間に放電加工処理をするものである。本実施例では、被加工金属2としてSUS304ステンレス鋼を用い、電極1としてCr電極を用いて放電加工した結果、約5 μ m

厚さの均一な放電加工合金層7を形成し、極めて良好な耐食性が得られている。また同様に、被加工金属2としてSUS304ステンレス鋼を用い、電極1としてTi電極を用いて放電加工した時に形成される放電加工合金層7についても厚さが約5 μ mであり、Cr電極の場合と同様に極めて良好な耐食性が得られている。これらの放電加工条件は電極極性、電流、パルス時間、休止時間、加工時間をパラメータとし、表1のように設定したものである。

【0025】

【表1】

電 極	C r	T i
電極特性	—	—
電 流	10A	10A
パルス幅	2 μ s	2 μ s
休止幅	16 μ s	16 μ s
加工時間	10~30min	

【0026】（実施例2）図2は放電加工処理により形成した放電加工合金層7を含む表面部をレーザ光、電子ビーム、又はTIGアーク等のエネルギー9を照射して放電加工層7及び被加工金属2の一部を再熔融し、自己冷却による急冷凝固によって再熔融表面合金層10を形成させる場合の模式図である。放電加工合金層7と被加工金属2との密着性が不十分である場合、あるいは放電加工合金層7の表面に割れ等の欠陥がある場合に、加工トーチ8よりレーザ光、電子ビーム、又はTIGアーク等のエネルギー9を照射して放電加工合金層7及び被加工金属2の一部を再熔融して欠陥を消失し、かつ被加工金属2と密着した再熔融表面合金層10を形成することができる。この層は自己冷却による急冷凝固層であるので放電加工合金層7と同様の良好な耐食性、耐応力腐食割れ性を有する。

【0027】（実施例3）図3は本発明の応用例として、軽水炉の中性子計測ハウジングのような管状構造物の内面における耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の向上を目的として実機への放電加工処理をする場合の模式図である。管状構造物である被加工金属2が圧力容器などの他の構造物14と溶接された際に、溶接部15の熱影響によって炉水等の腐食環境に接する管内面が鋭敏化した場合、被加工金属2の応力腐食割れ特性が劣化する。そのような部位表面に対して、実施例1で示したような放電加工処理によって、放電加工合金層7を形成することができる。垂直駆動系ロッド13の先端に保持された回転駆動系部材12に取付けられた放電加工セル11を垂直と回転方向への駆動によって移動させて、放電加工合金層7がこの劣化した部位表面に形成されるように放電加工を繰り返す。放電加工セル11には実施例1で示した電極1が配設されており、この電極1と管内面で

ある被加工金属2の隙間を適切に維持しながら炉水を加工液3として放電加工する。これによって、管内面の劣化した領域の表面を実施例1で示した耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の良好な放電加工合金層7に改質する。

【0028】（実施例4）図4は本発明の応用例として、軽水炉内のシュラウドのような非管状構造物の耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の向上を目的として実機への放電加工処理をする場合の模式図である。非管状構造物である被加工金属2の溶接部15の熱影響によって炉水等の腐食環境に接する構造物が鋭敏化した場合、その部分の応力腐食割れ特性が劣化する。そのような部位表面に対して、実施例1に示したような放電加工処理によって、放電加工合金層7を形成することができる。ロボットアーム16の先端に取り付けた放電加工セル11をロボットアーム16によって移動させて、放電加工合金層7がこの劣化した部位表面に形成されるように放電加工を繰り返す。放電加工セル11には実施例1で示した電極1が配設されており、この電極1と被加工金属2の隙間を適切に維持しながら炉水を加工液3として放電加工する。これによって、構造物の劣化した領域の表面を実施例1で示した耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の良好な放電加工合金層7に改質する。

【0029】なお、実施例3又は4において、放電加工層7と被加工金属2との密着性が不十分である場合、あるいは放電加工合金層7の表面に割れ等の欠陥がある場合には、実施例2に示すようにレーザ光、電子ビーム、又はTIGアーク等のエネルギー9を照射して放電加工合金層7及び被加工金属2の一部を再熔融して欠陥を消失し、かつ被加工金属2と密着した再熔融表面合金層10を形成することができる。この層は自己冷却による急冷凝固層であるので放電加工合金層7と同様の良好な耐食性、耐応力腐食割れ性を有する。

【0030】（実施例5）実施例1と同様に被加工金属2とTiB₂、TiN含有サイアロン(Sialon)、あるいはSiC等の導電性セラミックス電極1を、電極1と被加工金属2の間の距離が適正になるように設置し、表2の条件で放電加工する。電極1の一部が放電5のエネルギーによって熔融し、熔融合金粒6となって、同じく放電5のエネルギーによって熔融した被加工金属2の表面部に混入し、放電を止めた後、被加工金属2の表面部に金属成分元素と電極成分元素とからなる放電加工合金層7を形成する。

【0031】

【表2】

電 極	Sialon	TiB ₂
電極特性	—	—
電 流	10A	10A
パルス幅	2 μ s	2 μ s
休止幅	16 μ s	16 μ s
加工時間	10~30min	

【0032】上記放電加工合金層7の酸化皮膜が安定なアモルファス組織である場合、表面処理部の耐酸性、耐食性は著しく向上し、合金層7が十分な機械的強度も併せて有する場合には耐応力腐食割れ性も向上する。また、上記合金層7がアモルファス化されない場合でも、酸化皮膜が安定な微細結晶質の急冷組織から構成されているか、あるいはセラミックス粒子が分散する急冷組織から構成されておれば、表面処理部の耐酸性、耐食性は非処理材と較べて大きく向上し、合金層7が十分な機械的強度も合わせて有する場合には耐応力腐食割れ性も向上する。サイアロン(Sialon)電極を用いた放電加工によって形成された放電加工合金層7の腐食試験後の断面のSEM写真の結果、被加工金属2の表面に約5 μ m厚さの均一な放電加工合金層7が形成されており、王水に30分間浸漬させた後でも腐食損傷をいささかも受けていないことがわかった。またTiB₂電極を用いた放電加工によって形成された放電加工合金層7の腐食試験後の断面のSEM写真の結果でも、被加工金属2の表面に同様の厚さの均一な放電加工合金層7が形成されており、王水に30分間浸漬させた後でも腐食損傷をいささかも受けていないことがわかった。

【0033】(実施例6)図2に示すものと同様に、放電加工合金層7と被加工金属2との密着性が不十分である場合、あるいは放電加工合金層7の表面に割れ等の欠陥がある場合には、被加工金属2の表面にセラミックス電極を用いて放電加工処理により形成した放電加工合金層7を加工トーチ8よりレーザ光、電子ビーム、又はTIGアーク等のエネルギー9を照射して放電加工合金層7及び被加工金属2の一部を再熔融して欠陥を消失し、自己冷却による急冷凝固した再熔融表面合金層10を形成することができる。この層10は自己冷却による急冷凝固層であるので上記のアモルファス層、あるいは均一な微細結晶質層を再び形成させることができる。

【0034】(実施例7)図3に示す本発明の応用例として、導電性セラミックス電極を用いて放電加工合金層7を形成するものである。軽水炉の中性子束計測ハウジングのような管状構造物の内面における耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の向上を目的とする。管状構造物である被加工金属2が压力容器などの他の構造物14と溶接された際に、溶接部15の熱影響によって炉水等の腐食環境に接する管内面が鋭敏化した場合、部材の応力腐食割れ特性が劣化する。その様な部位表面に対して、放電

加工によって、実施例5で示したような、アモルファス組織、微細結晶質、あるいはセラミックス粒子が分散する急冷組織からなる放電加工合金層7を形成することができる。放電加工セル11を垂直と回転方向に駆動させて、放電加工合金層7が劣化した部位表面に形成されるように放電加工を繰り返す。このようにして、管内面の劣化した領域の表面を実施例5で示した耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の良好なアモルファス組織、微細結晶質組織、あるいはセラミックス粒子が分散する急冷組織からなる放電加工合金層7に改質する。

【0035】プラントの経年劣化によって耐摩耗性の劣化した構造物の表面に対しても上記と同様の加工によって耐摩耗性の良好なアモルファス組織、微細結晶質組織、あるいはセラミックス粒子が分散する急冷組織からなる放電加工合金層7を形成することができる。

【0036】沸騰水型軽水炉プラントの稼働温度は約288℃であるので、上記のアモルファス層の結晶化あるいは微細結晶質の急冷組織の時効変化などの際に耐食性、耐応力腐食割れ性及び耐摩耗性に影響を及ぼすほどの組織変化は生じない。よって、炉内構造物の上記特性は大きく向上し、軽水炉プラントの経年劣化の防止に大きな効果がある。

【0037】(実施例8)図4に示す本発明の応用例として、実施例5に示す方法によって、軽水炉のシュラウド、シュラウドサポート、上部格子板、及び炉芯支持板のような非管状構造物の表面における耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の向上を目的とする例を示す。非管状構造物である被加工金属2の溶接部15の熱影響によって炉水等の腐食環境に接する構造物が鋭敏化した場合、あるいは中性子照射の影響によって構造物の応力腐食割れ特性が劣化した場合には、そのような部位表面に対して、実施例5で示したような放電加工によって、アモルファス組織、微細結晶質組織、あるいはセラミックス粒子が分散する急冷組織からなる放電加工合金層7を形成することができる。ロボットアーム16の先端に取り付けた放電加工セル11をロボットアーム16によって移動させて、放電加工合金層7がこの部位表面に形成されるように放電加工を繰り返す。このようにして、構造物の劣化した領域の表面を実施例5で示した耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の良好なアモルファス組織、微細結晶質組織、あるいはセラミックス粒子が分散する急冷組織からなる放電加工合金層7に改質する。

【0038】また、プラントの経年劣化によって耐摩耗性の劣化した構造物の表面に対しても上記と同様の加工によって耐摩耗性の良好なアモルファス組織、微細結晶質組織、あるいはセラミックス粒子が分散する急冷組織からなる放電加工合金層7を形成することができる。

【0039】なお、実施例7又は8において、放電加工合金層7と被加工金属2との密着性が不十分である場合、あるいは放電加工合金層7の表面に割れ等の欠陥が

13

ある場合には、実施例6に示すようにして再熔融表面合金層10を形成してもよい。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば金属材料表面に耐食性、耐摩耗性等の極めて優れた合金層を付与することができるので、このような特性を要求される材料や部品の性質向上に大きな効果がある。また、軽水炉炉内構造物に対する合金層形成化によって表面改質が可能であり、炉内構造物の耐食性、耐応力腐食割れ性、及び耐摩耗性を向上させることができるので、軽水炉の事故防止あるいは長寿命化に大きな効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による耐食性表面処理方法を実施する装置の模式図を示す。

【図2】本発明による耐食性表面処理方法により形成した放電加工合金層を再熔融し、自己冷却による急冷凝固した再熔融表面合金層を形成する模式図を示す。

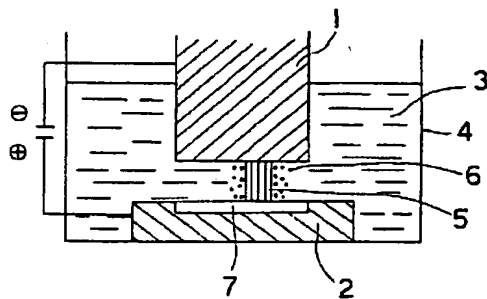
【図3】本発明の応用例として、軽水炉の中性子束計測ハウジングのような管状構造物の内面における耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の向上を目的として実機へ放電加工処理をする場合の模式図を示す。

【図4】本発明の応用例として、軽水炉のシュラウドのような非管状構造物の表面における耐食性あるいは耐応力腐食割れ性の向上を目的として実機へ放電加工処理をする場合の模式図を示す。

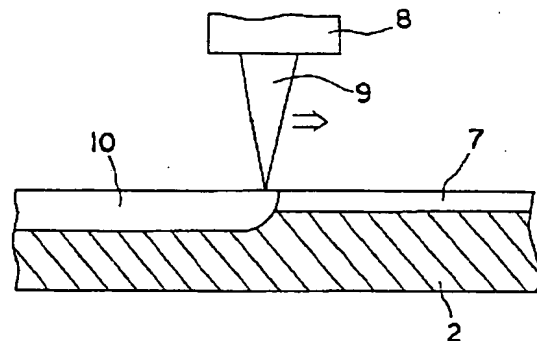
【符号の説明】

- 1 電極
- 2 被加工金属
- 3 加工液
- 4 加工槽
- 5 放電
- 6 熔融合金粒
- 7 放電加工合金層
- 8 加工トーチ
- 9 エネルギービーム
- 10 再熔融表面合金層
- 11 放電加工セル
- 12 回転駆動系部材
- 13 垂直駆動系ロッド
- 14 軽水炉圧力容器などの構造物
- 15 溶接部
- 16 ロボットアーム

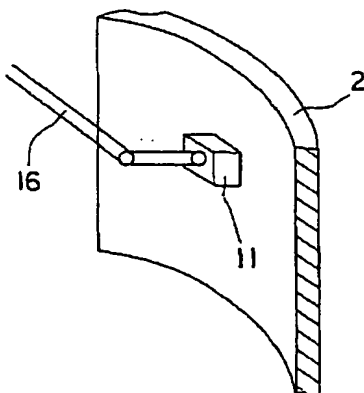
【図1】



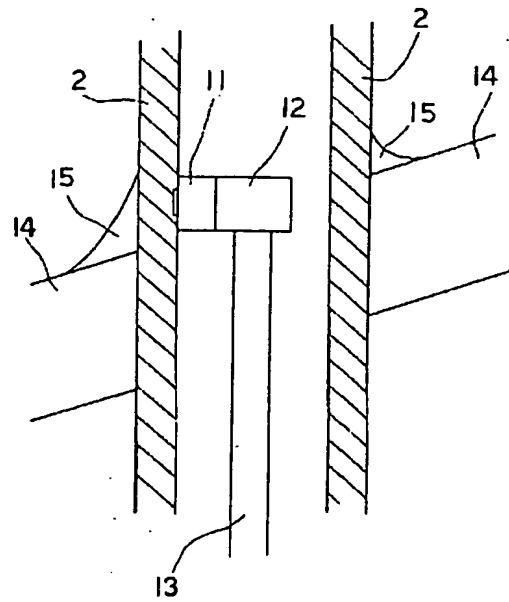
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(12) 発明者 泉谷 雅清
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(12) 発明者 深井 昌
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(12) 発明者 安斎 英哉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(12) 発明者 福沢 康
新潟県長岡市深沢1769番地の1
(12) 発明者 毛利 尚武
愛知県名古屋市中白区八事石坂661番地